

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-084264

(43)Date of publication of application : 19.03.2003

(51)Int.Cl.

G02F 1/1333

B32B 9/00

(21)Application number : 2001-274832

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 11.09.2001

(72)Inventor : FURUKAWA SADAFUMI

SHIBAHARA SUMIO

KUBO HIDEKI

UMEDA HIDEO

TANAKA JUNJI

YAGATA KAZUHIKO

(54) PLASTIC SUBSTRATE FOR REFLECTIVE LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a plastic substrate for a reflective liquid crystal display element excellent in chemical resistance, heat resistance and dimensional stability and additionally in surface smoothness and a barrier property to water vapor and oxygen.

SOLUTION: The plastic substrate for the reflective liquid crystal display element has smoothness improving layers (b) composed of a cyanate resin with 3-50 μm thickness on both surfaces of a base substrate (a), consisting of a pre-preg prepared by impregnating glass cloth with a resin composition containing the cyanate resin, drying and heat molding, with 50-500 μm thickness, has a protective layer (c) against a mixture of hydrofluoric acid and nitric acid composed of an acyclic epoxy resin with 2-15 μm thickness on one surface thereof and has a water vapor barrier layer (d) composed of Ta₂O₅ or Si₃N₄ with 300-1,000 \AA thickness and the protective layer (c) against the hydrofluoric nitric acid on the other surface.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

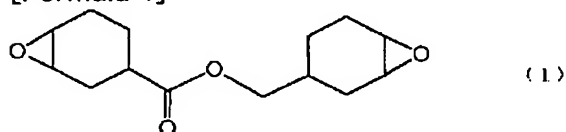
[Claim(s)]

[Claim 1] Carried out hot forming of the prepreg which made glass fabrics sink in and dry the resin constituent containing cyanate resin. It has the smooth nature amelioration layer (b) to which thickness becomes both sides of a base substrate (a) whose thickness is 50-500 micrometers from the cyanate resin which is 3-50 micrometers. It has a FUTSU-proof nitric-acid protective layer (c) by with a thickness [2-15micro] cycloaliphatic epoxy resin on the one side. The plastic plate for reflective mold liquid crystal display components which has the steam barrier layer (d) to which thickness becomes a confrontation from Ta 2O5 or Si3N4 which is 300-1000A, and said FUTSU-proof nitric-acid protective layer (c).

[Claim 2] The plastic plate for reflective mold liquid crystal display components according to claim 1 said whose cyanate resin is novolak mold cyanate resin.

[Claim 3] The plastic plate for reflective mold liquid crystal display components according to claim 1 or 2 characterized by including the inorganic filler which becomes a resin constituent containing said cyanate resin from spherical fused silica with a mean particle diameter of 2 micrometers or less [claim 4] claims 1-3 characterized by being cycloaliphatic epoxy resin in which said cycloaliphatic epoxy resin is shown by the general formula (1) -- the plastic plate for reflective mold liquid crystal display components any or given in 1 term.

[Formula 1]



[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Rigidity, chemical resistance, thermal resistance, and dimensional stability of this invention are good, and it is related to the plastic plate for reflective mold liquid crystal display components excellent in the barrier property and surface smooth nature to a steam, oxygen, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, a liquid crystal display component has the advanced demand of thin-film-izing, lightweight-izing, enlargement, configuration-izing of arbitration, curved-surface display correspondence, etc. Especially about a pocket device, lightweight-izing and high endurance is required strongly, the liquid crystal display panel which changes to the conventional glass substrate and uses plastics as a substrate is proposed as these use is expanded, for example, it is proposed by JP,10-77321,A. However, the further high-speed responsibility is recently required with color animation of liquid crystal, and the need of TFT is increasing. However, the present condition is that the glass substrate is still used for the liquid crystal display substrate for TFT from problems, such as a dimensional change by the repeat of being exposed to an elevated temperature in the manufacture process, and an etching / washing process and a desiccation process. On the other hand, the reflective mold liquid crystal display component attracts attention from a viewpoint of a low power in recent years, and examination of plastics-izing of a substrate is advanced too. For example, using for a reflective mold liquid crystal display substrate the base substrate containing the fiber cloth with which resin, such as a glass epoxy base substrate, sank in in JP,11-2812,A is shown. However, in order to use for the substrate for TFT-liquid-crystal display devices, in addition, thermal resistance was inadequate, the wave by the fiber cloth was reflected also in the front face, and the smooth nature demanded as a display device was not obtained.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is offering the plastic plate for reflective mold liquid crystal display components to surface smooth nature and a steam, and oxygen which was excellent in barrier property in addition to chemical resistance, thermal resistance, and dimensional stability.

[0004]

[Means for Solving the Problem] Namely, this invention carried out hot forming of the prepreg which made glass fabrics sink in and dry the resin constituent containing (1) cyanate resin. It has the smooth nature amelioration layer (b) to which thickness becomes both sides of a base substrate (a) whose thickness is 50-500 micrometers from the cyanate resin which is 10-15 micrometers. It has a FUTSU-proof nitric-acid protective layer (c) by with a thickness [2-15micro] cycloaliphatic epoxy resin on the one side. The plastic plate for reflective mold liquid crystal display components which has the steam barrier layer (d) to which thickness becomes a confrontation from Ta 2O5 or Si3N4 which is 300-1000A, and said FUTSU-proof nitric-acid protective layer (c).

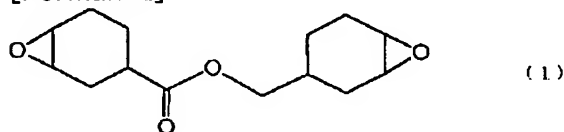
(2) The plastic plate for reflective mold liquid crystal display components of (1) said whose

THIS PAGE BLANK (USPTO)

cyanate resin is novolak mold cyanate resin.

(3) (1) characterized by including the inorganic filler which becomes a resin constituent containing said cyanate resin from spherical fused silica with a mean particle diameter of 2 micrometers or less, or (2) plastic plates for reflective mold liquid crystal display components of plastic plate (4)(1) characterized by being cycloaliphatic epoxy resin in which said cycloaliphatic epoxy resin is shown by general formula (1) – for reflective mold liquid crystal display components (3).

[Formula 2]



It comes out.

[0005]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail.

Transparency is not required in order to use the base substrate of <base substrate (a)> this invention for the reflective mold liquid crystal display substrate which does not use the transmitted light. 50–500 micrometers of thickness of this base substrate are 100–400 micrometers preferably. In less than 50 micrometers, since weight will become large too much if there is a possibility that the rigidity of a substrate may be unmaintainable and it exceeds 1000 micrometers, there is a possibility that the merit of plastics-izing aiming at lightweight-izing may be lost. Moreover, it is more preferably desirable [the average heat ray expansion coefficient in 50–200 degrees C] preferably that it is the range of 0–20 ppm –5–25 ppm –5–30 ppm. A difference with the mean coefficient of linear expansion of the metal with which it will be used for wiring if [above-mentioned] a mean coefficient of linear expansion is within the limits is small, and when exposed to an elevated temperature, there is no possibility of producing an open circuit. The base substrate of this invention infiltrates cyanate resin into glass fabrics, can carry out hot forming of the dry prepreg, and can manufacture it. Since thermal resistance is high and coefficient of linear expansion is low as cyanate resin used for this invention, novolak mold cyanate resin and/or its prepolymer are desirable. Novolak mold cyanate resin here is obtained by making the novolak resin of arbitration, and cyanate-ized reagents, such as halogenation cyanogen, react, and can be prepolymer-ized by heating this obtained resin. Moreover, in order to raise an elastic modulus to the resin constituent of this invention, to reduce coefficient of linear expansion and to reduce absorptivity, an inorganic filler may be used together with resinous principles, such as cyanate resin, and spherical fused silica with a mean particle diameter of 2 micrometers or less can be mentioned as an example of a desirable inorganic bulking agent.

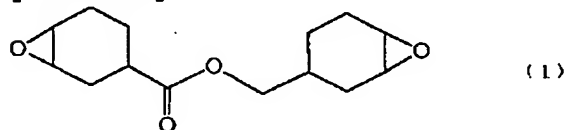
[0006] The smooth nature amelioration layer of <smooth nature amelioration layer (b)> this invention 100nm or less of smooth nature in which the wave reflecting the textile of the glass fabrics which a base substrate has can be improved, and a semi-conductor and an insulating layer can be made to form in a vacuum process, namely, the surface structure analysis microscope New View 5032 (product made from Zygo Corporation) — visual field: — it is required in order that the height of the apex of fiber texture and the minimum point of adjoining each other when observing by 1.44mmx1.08mm may set to 100nm or less. Moreover, it is desirable for there to be few differences of coefficient of linear expansion with a base material layer as the quality of the material. If the difference of coefficient of linear expansion with a base material layer is large, by the high temperature change at the time of substrate processing, interlaminar peeling will be started or a crack will arise in a smooth nature amelioration layer. Therefore, the same cyanate resin as the resin specifically used for a base substrate is the optimal. Moreover, as for the thickness, it is desirable that it is 3–50 micrometers. Furthermore, 10–30 micrometers is 10–25 micrometers most preferably. Sufficient surface smooth nature can be obtained without starting interlaminar peeling, if it is this within the limits. Smoothness is acquired by stiffening the cyanate resin which inserted into the plate which has smooth fields,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

such as glass, and was coated on the base substrate.

[0007] The FUTSU-proof nitric-acid protective layer (c) of <FUTSU-proof nitric-acid protective layer (c)> this invention carries out the duty which protects the steam barrier layer (d) later mentioned from the FUTSU nitric acid used for etching of a semi-conductor or an insulator layer, and not exfoliating with a steam barrier layer in heating / water absorption process is called for. Therefore, the quality of the material has good cycloaliphatic epoxy resin which is excellent in both FUTSU-proof nitric-acid nature and adhesion, and the thickness is 2-15 micrometers. Moreover, what has the structure shown in a general formula (1) also in cycloaliphatic epoxy resin is desirable.

[Formula 3]



Carry out the laminating of this FUTSU-proof nitric-acid protective layer (c) to right above [of a steam barrier layer (d)], and it protects a direct steam barrier layer, and also is carrying out a laminating also on a smooth nature amelioration layer, and is bearing protection of a base substrate. Moreover, it is also possible to advance the smoothness of a substrate further by performing the same smoothing as a smooth nature amelioration layer (b).

[0008] Since it excels in the barrier property to transparency, a steam, and oxygen as a steam barrier layer (d) used by <steam barrier layer (d)> this invention, Si₄N₃ is desirable. Moreover, when making FUTSU-proof nitric-acid nature perfect, although it is inferior at economical efficiency, Ta₂O₅ is sufficient. Being able to form these by the approach (vacuum deposition method, reactive deposition method, sputtering method, reactive sputtering method, ion plating method, reactant ion plating method, etc.) of common use, for example, physical methods, and the chemical approaches (a CVD method, a plasma-CVD method, laser CVD method, etc.), the thickness is 300-1000Å.

[0009]

[Example] Although an example explains this invention still more concretely below, this invention is not restricted at all by this.

The <production of base substrate (a)> novolak mold cyanate resin (PT60 made from RONZAJAPAN, Inc., number average molecular weight 800) 100 weight section and the phenol novolak resin (PRmade from Sumitomo DEYUREZU- 51714) 2 weight section were dissolved in the methyl ethyl ketone in ordinary temperature, the epoxy silane coupling agent (Nippon Unicar make A-187) 1 weight section and the spherical fused silica (SO-25made from ADOMA, Inc. tex R mean particle diameter of 0.5 micrometers) 150 section were added, and it stirred for 10 minutes using the high-speed agitator. It sank into glass fabrics (200 micrometers in thickness, the Nitto Boseki make, WEA-7628), the prepared varnish was dried with the 120-degree C heating furnace for 2 minutes, and varnish solid content (component which resin and a silica occupy in prepreg) obtained about 50% of prepreg. Heating pressing was performed at pressure 4MPa and the temperature of 220 degrees C for 1 hour, having used as the corrosion plate the stainless plate of a two-sheet pile and the mirror plane which carried out mold release processing for this prepreg, and the base substrate was obtained by carrying out postcure with a 250-degree C drier for bottom 1 hour of nitrogen-gas-atmosphere mind.

[0010] The smooth nature amelioration layer of 20 micrometers of one side was formed by carrying out the coat of what dissolved the <laminating of smooth nature amelioration layer (b)> novolak mold cyanate resin (PT30 made from RONZAJAPAN, Inc.) 100 weight section, and the phenol novolak resin (PRmade from Sumitomo DEYUREZU- 51714) 2 weight section at 60 degrees C to both sides of said base substrate (a), and making it they put and carry out heat hardening with the glass plate which carried out mold release processing.

[0011] To the <membrane formation of steam barrier layer (d)> pan, RF spatter was used for one side and the steam barrier layer (d) was formed with the tantalum pentoxide target. Membrane formation conditions were lengthened to initial degree of vacuum 5x10⁻⁶ Torr, set Ar partial

THIS PAGE BLANK (USPTO)

pressure as 2×10^{-4} Torr, and formed membranes in thickness of 400Å.

The laminating of FUTSU-proof nitric-acid protective layer (c) last is received by solid content conversion at the alicyclic epoxy (die cel company make: SEROKI side 2021P) 100 weight section. The curing agent bisphenol S (die cel company make: prototype EX-1(B)) 3 weight section, One weight section addition was carried out, the 0.5 weight section and a surface active agent F-474 (Dainippon Ink make) were dissolved in 2-butoxyethanol, and the DIP coat of the cation catalyst (die cel company make: prototype EX-1(A)) was carried out by the thickness of 0.5 micrometers. 170 degrees C, after carrying out precure of this for 30 minutes, heat curing of it was carried out for 200-degree-C 2 hours, and the plastic plate for reflective mold liquid crystal display components of this invention was obtained.

[0012] DMSO-proof [<evaluation> (1)] nature: After immersing the sample in 60-degree C dimethyl sulfoxide (DMSO) and leaving it for 15 minutes, the sample was taken out and the appearance was observed visually.

(2) NMP-proof nature: After immersing the sample in 23-degree C N-methyl pyrrolidone (NMP) and leaving it for 20 minutes, the sample was taken out and the appearance was observed visually.

(3) liquid crystallinity-proof: the front face of a sample -- the Merck Co. make -- after hanging down one drop of ZIL-4792 and leaving it in 150-degree C oven for 1 hour, the sample was taken out and the appearance was observed visually.

(4) Cycle test : cycle processing which makes desiccation 1 cycle for 200-degree-C 30 minutes with 80 degrees-C voile 30 minutes of pure water was performed 3 times, and appearance change of the inorganic film was observed with the 100 times as many optical microscope as this.

(5) Barrier property : measure 40 degrees C and the barrier property to 90% steam using Mocon moisture-vapor-transmission measuring instrument PERMATRAN-W3/31MG.

(6) FUTSU-proof nitric-acid nature: a sheet front face -- 50% fluoric acid water-solution: -- one drop of FUTSU nitric acid prepared so that a nitric-acid water solution might be set to 1:5 70% was dropped at both sides, and the surface condition was observed for temperature after 20-hour neglect at 25 degrees C.

(7) Mean coefficient of linear expansion : after raising temperature from a room temperature to (the heat deflection temperature of -20 degrees C) and holding it for 20 minutes at a rate of 5 degrees C in the bottom of existence of nitrogen, and 1 minute using TMA/SSby SEIKO electronic company 120C mold thermal stress distortion-measurement equipment, temperature was cooled to the room temperature at a rate of 5 degrees C, and it was made to hold at a room temperature for 5 minutes in 1 minute. Then, again, temperature was raised at a rate of 5 degrees C in 1 minute, and the value at the time of 50 degrees C - 200 degrees C was measured and calculated.

(8) Storage modulus : the 10mmx60mm test piece was started, the temperature up was carried out by part for 3-degree-C/using the dynamic viscoelasticity measuring device DMA 983 by TA instrument company, and it asked for the storage modulus in 200 degrees C.

(9) Deformation of curvature, bending, etc. : after making silicon nitride (Si₃N₄) form by the thickness of 3000Å by sputtering and returning it on a substrate at ordinary temperature, it installed in the surface plate and curvature was observed.

(10) resistance: -- aluminum is formed by the thickness of 3000Å by sputtering on a substrate -- making -- photograph RISOGURAFU -- a simulation circuit pattern with a width of face [of 10 micrometers] and a die length of 30mm is made to form, golden 2000** ** carried out sputtering to the part of 5mm of pattern both ends, and the electrode for resistance measurement of 5mm** was made to form by law The resistance between the both ends at this time was measured as R0. It continued, the metal mask which has opening of 10mm** was arranged in the center section of the circuit pattern, and each class of SiN (2000Å) / amorphous silicon (500Å) / SiN (2000Å) was made to form by Continuation CVD. The resistance between the both ends when returning to ordinary temperature was measured again, and it was referred to as R1. Furthermore, after putting into 200-degree C oven for 1 hour, the resistance between the both ends when returning to ordinary temperature was set to R2.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(11) a front face -- smooth -- sex:surface structure analysis microscope New View 5032 (product made from Zygo Corporation) -- visual field: -- observe by 1.44mmx1.08mm and measure the height of the adjacent apex of fiber texture and the adjacent minimum point.

[0013] Each evaluation in an example is shown.

(1) NMP-proof [DMSO/-proof /-:-change-less (2)] nature: -- liquid crystallinity-proof [change-less (3)]: -- change-less (4) cycle test: -- abnormalities-less (5) barrier-property [, such as a crack,]: -- it is before and after processing and 0.05g/m²day and change were not accepted.

(6) FUTSU-proof nitric-acid nature : as for change of a crack etc., both sides were not accepted.

(7) Mean coefficient of linear expansion : it was as good as 12 ppm.

(8) Storage modulus : 20GPa and a very upright value were shown.

(9) Deformation of curvature, bending, etc. : it was as good as 1mm or less.

(10) Resistance : R1/R0=1.01, R2/R0=1.01, and change were not accepted.

(11) Surface smooth nature : the height of an apex and the minimum point was as good as 50nm.

From the above result, this invention showed the suitable engine performance as a plastic plate for reflective mold liquid crystal display components.

[0014]

[Effect of the Invention] Since it is proud of the engine performance which was excellent also to which item of oxygen, steam barrier property, dimensional stability, rigidity, and surface smooth nature in addition to chemical resistance and thermal resistance, the base substrate structure of this invention can be used suitable for the plastic plate for reflective mold liquid crystal display components.

[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-84264

(P2003-84264A)

(43) 公開日 平成15年3月19日 (2003.3.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 2 F 1/1333	5 0 0	G 0 2 F 1/1333	5 0 0 2 H 0 9 0
B 3 2 B 9/00		B 3 2 B 9/00	A 4 F 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2001-274832(P2001-274832)

(22) 出願日 平成13年9月11日 (2001.9.11)

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 古川 禎史

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友

ベークライト株式会社内

(72) 発明者 柴原 澄夫

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友

ベークライト株式会社内

(72) 発明者 窪 英樹

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友

ベークライト株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反射型液晶表示素子用プラスチック基板。

(57) 【要約】

【課題】 耐薬品性、耐熱性、寸法安定性に加え、表面平滑性および水蒸気、酸素に対するバリア性の優れた反射型液晶表示素子用プラスチック基板を提供する。

【解決手段】 シアネート樹脂を含む樹脂組成物をガラスクロスに含浸・乾燥させたプリプレグを加熱成形させた、厚みが50～500 μ mのベース基板(a)の両面に厚みが3～50 μ mであるシアネート樹脂からなる平滑性改良層(b)を有し、その片面に厚さ2～15 μ mの脂環式エポキシ樹脂による耐フッ硝酸保護層(c)を有し、対面には厚みが300～1000 \AA のTa₂O₅またはSi₃N₄からなる水蒸気バリア層(d)と前記耐フッ硝酸保護層(c)とを有する反射型液晶表示素子用プラスチック基板。

【特許請求の範囲】

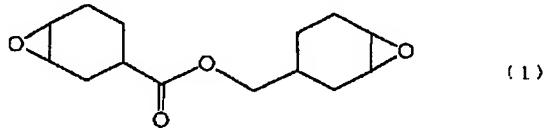
【請求項1】 シアネート樹脂を含む樹脂組成物をガラスクロスに含浸・乾燥させたプリプレグを加熱成形させた、厚みが50～500 μ mのベース基板(a)の両面に厚みが3～50 μ mであるシアネート樹脂からなる平滑性改良層(b)を有し、その片面に厚さ2～15 μ mの脂環式エポキシ樹脂による耐フッ硝酸保護層(c)を有し、対面には厚みが300～1000ÅのTa₂O₅またはSi₃N₄からなる水蒸気バリア層(d)と前記耐フッ硝酸保護層(c)とを有する反射型液晶表示素子用プラスチック基板。

【請求項2】 前記シアネート樹脂がノボラック型シアネート樹脂である請求項1記載の反射型液晶表示素子用プラスチック基板。

【請求項3】 前記シアネート樹脂を含む樹脂組成物に平均粒径2 μ m以下の球状溶融シリカからなる無機充填材を含むことを特徴とする請求項1または2記載の反射型液晶表示素子用プラスチック基板

【請求項4】 前記脂環式エポキシ樹脂が一般式(1)で示される脂環式エポキシ樹脂であることを特徴とする請求項1～3何れか一項記載の反射型液晶表示素子用プラスチック基板。

【化1】



【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、剛性、耐薬品性、耐熱性および寸法安定性が良好であり、かつ水蒸気、酸素などに対するバリア性および表面平滑性に優れた反射型液晶表示素子用プラスチック基板に関係するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、液晶表示素子は薄膜化、軽量化、大型化、任意の形状化、曲面表示対応などの高度な要求がある。特に、携帯機器については軽量化、高耐久性が強く要求され、これらの利用が拡大されるにつれて従来のガラス基板に変わりプラスチックを基板とする液晶表示パネルが提案され、例えば特開平10-77321号に提案されている。しかし、最近になって液晶のカラー動画化に伴いさらなる高速応答性が要求され、TFTの需要が高まりつつある。しかし、TFT用液晶表示基板にはその製造プロセスで高温にさらされることと、エッチング・洗浄工程と乾燥工程の繰り返しによる寸法変化等の問題から、依然としてガラス基板が使われているのが現状である。一方、反射型液晶表示素子は、低消費電力の観点から近年注目されており、やはり基板のプラス

チック化の検討が進められている。例えば、特開平11-2812号公報においてはガラスエポキシベース基板等の樹脂が含浸した繊維布を含むベース基板を反射型液晶表示基板に用いることが示されている。しかしながら、TFT液晶表示素子用基板に用いるためにはなお耐熱性が不十分であり、繊維布によるうねりが表面にも反映され、表示素子として要求される平滑性が得られなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、耐薬品性、耐熱性、寸法安定性に加え、表面平滑性および水蒸気、酸素に対するバリア性の優れた反射型液晶表示素子用プラスチック基板を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、

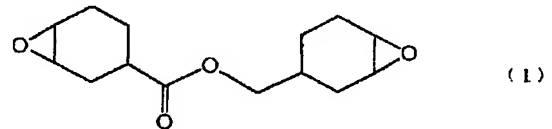
(1) シアネート樹脂を含む樹脂組成物をガラスクロスに含浸・乾燥させたプリプレグを加熱成形させた、厚みが50～500 μ mのベース基板(a)の両面に厚みが10～15 μ mであるシアネート樹脂からなる平滑性改良層(b)を有し、その片面に厚さ2～15 μ mの脂環式エポキシ樹脂による耐フッ硝酸保護層(c)を有し、対面には厚みが300～1000ÅのTa₂O₅またはSi₃N₄からなる水蒸気バリア層(d)と前記耐フッ硝酸保護層(c)とを有する反射型液晶表示素子用プラスチック基板。

(2) 前記シアネート樹脂がノボラック型シアネート樹脂である(1)の反射型液晶表示素子用プラスチック基板。

(3) 前記シアネート樹脂を含む樹脂組成物に平均粒径2 μ m以下の球状溶融シリカからなる無機充填材を含むことを特徴とする(1)または(2)の反射型液晶表示素子用プラスチック基板

(4) 前記脂環式エポキシ樹脂が一般式(1)で示される脂環式エポキシ樹脂であることを特徴とする(1)～(3)の反射型液晶表示素子用プラスチック基板。

【化2】



である。

【0005】

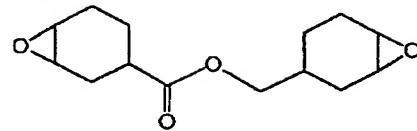
【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。
 <ベース基板(a)>本発明のベース基板は透過光を使用しない反射型液晶表示基板に用いるため、透明性は要求されない。このベース基板の厚みは、50～500 μ m、好ましくは100～400 μ mである。50 μ m未満では基板の剛性が維持できないおそれがあり、1000 μ mを超えると重量が大きくなりすぎるため、軽量化

を目的とするプラスチック化のメリットが失われてしまうおそれがある。また、50～200℃での平均熱膨張係数は-5～30ppm、好ましくは、-5～25ppm、より好ましくは0～20ppmの範囲である事が望ましい。平均熱膨張係数が上記範囲内であれば、配線に用いられる金属の平均熱膨張係数との差が小さく、高温にさらされたとき断線を生じるおそれがない。本発明のベース基板は、シアネート樹脂をガラスクロスに含浸させ、乾燥したプリプレグを加熱成形して製造することができる。本発明に用いるシアネート樹脂としては、耐熱性が高く熱膨張係数が低いことからノボラック型シアネート樹脂及び/又はそのプレポリマーが好ましい。ここでいうノボラック型シアネート樹脂とは任意のノボラック樹脂と、ハロゲン化シアネ等のシアネート化試薬とを反応させることで得られるもので、またこの得られた樹脂を加熱することでプレポリマー化することが出来る。また、本発明の樹脂組成物に対して弾性率を高め、熱膨張係数を低下させ、吸水性を低下させるために、シアネート樹脂等の樹脂成分と共に無機充填材を併用しても良く、好ましい無機充填剤の例としては、平均粒径2

μm以下の球状溶融シリカを挙げることができる。
 【0006】＜平滑性改良層（b）＞本発明の平滑性改良層は、ベース基板が持つガラスクロスの織りを反映したうねりを改善し、半導体や絶縁層を真空プロセスにて形成させることのできる平滑性100nm以下、すなわち表面構造解析顕微鏡New View 5032(Zygo Corporation製)により視野：1.44mm×1.08mmで観察を行った時の隣り合う繊維布目の最高点と最低点との高さが100nm以下とするために必要である。また、その材質としては基材層との熱膨張係数の差が少ないことが望ましい。基材層との熱膨張係数の差が大きいと基板加工時の高い温度変化により、層間剥離を起こしたり、平滑性改良層に亀裂が生じたりする。したがって、具体的にはベース基板に使用している樹脂と同一のシアネート樹脂が最適である。またその厚みは、3～50μmであることが好ましい。更に好ましくは、10～30μm、最も好ましくは、10～25μmである。この範囲内であれば、層間剥離を起こすことなく、十分な表面平滑性を得ることができる。平面性は、ガラスなどの平滑な面を有する板などに挟んでベース基板上にコーティングしたシアネート樹脂を硬化させることで得られる。

【0007】＜耐フッ硝酸保護層（c）＞本発明の耐フッ硝酸保護層（c）は、半導体や絶縁膜のエッチングに使用されるフッ硝酸から後述する水蒸気バリア層（d）を守る役目をするものであり、また加熱・吸水工程においても水蒸気バリア層と剥離しないことが求められる。したがって、その材質は耐フッ硝酸性および密着性の両方に優れる脂環式エポキシ樹脂が良く、その厚みは2～15μmである。また、脂環式エポキシ樹脂の中でも一般式（1）に示す構造を有するものが好ましい。

【化3】



(1)

この耐フッ硝酸保護層（c）は水蒸気バリア層（d）の直上に積層して直接水蒸気バリア層を保護する他、平滑性改良層の上にも積層することで、ベース基板の保護も担っている。また、平滑性改良層（b）と同様の平滑化を行うことで、基板の平滑度をさらに高度化させる事も可能である。

【0008】＜水蒸気バリア層（d）＞本発明で用いられる水蒸気バリア層（d）としては、透明性、水蒸気および酸素に対するバリア性に優れていることからSi、N₂が好ましい。また、耐フッ硝酸性を完璧にする上では、経済性では劣るがTa₂O₅でも良い。これらは、慣用の方法、例えば、物理的方法（真空蒸着法、反応性蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、イオンプレーティング法、反応性イオンプレーティング法など）、化学的方法（CVD法、プラズマCVD法、レーザーCVD法など）により形成でき、その厚みは300～1000Åである。

【0009】

【実施例】以下に本発明を実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明は、これによってなんら制限されるものではない。

＜ベース基板（a）の作製＞ノボラック型シアネート樹脂（ロンザジャパン株式会社製PT60、数平均分子量800）100重量部及びフェノールノボラック樹脂（住友デュレズ製PR-51714）2重量部をメチルエチルケトンに常温で溶解し、エポキシシランカップリング剤（日本ユニカー製A-187）1重量部、球状溶融シリカ（株式会社アドマテックス製SO-25R 平均粒径0.5μm）150部を添加し、高速攪拌機を用いて10分攪拌した。調製したワニスガラスクロス（厚さ200μm、日東紡績製、WEA-7628）に含浸し、120℃の加熱炉で2分乾燥してワニス固形分（プリプレグ中に樹脂とシリカの占める成分）が約50%のプリプレグを得た。このプリプレグを2枚重ね、離型処理した鏡面のステンレス板を当て板として、圧力4MPa、温度220℃で1時間加熱加圧成形を行い、250℃の乾燥機で窒素雰囲気下1時間後硬化することによってベース基板を得た。

【0010】＜平滑性改良層（b）の積層＞ノボラック型シアネート樹脂（ロンザジャパン株式会社製PT30）100重量部及びフェノールノボラック樹脂（住友デュレズ製PR-51714）2重量部を60℃で溶解したものを前記ベース基板（a）の両面にコートし、離型処理したガラス板で挟み込み加熱硬化させることによ

って片側20 μ mの平滑性改良層を形成した。

【0011】<水蒸気バリア層(d)の成膜>さらに、片面にRFスパッタ法を用い、五酸化タンタルターゲットにより水蒸気バリア層(d)を成膜した。成膜条件は初期真空度 5×10^{-6} Torrまで引き、Ar分圧を 2×10^{-4} Torrに設定し400Åの厚さに成膜した。

<耐フッ硝酸保護層(c)の積層>最後に、固形分換算で脂環式エポキシ(ダイセル社製:セロキサイド2021P)100重量部に対して硬化剤ビスフェノールS

(ダイセル社製:試作品EX-1(B))3重量部、カチオン触媒(ダイセル社製:試作品EX-1(A))を0.5重量部、界面活性剤F-474(大日本インキ社製)を1重量部添加し、2-ブトキシエタノールに溶解させ、厚み0.5 μ mでディップコートした。これを170℃、30分プレキュアさせた後200℃2時間熱硬化させ、本発明の反射型液晶表示素子用プラスチック基板を得た。

【0012】<評価>

(1)耐DMSO性:60℃のジメチルスルホキシド(DMSO)に試料を浸漬して15分間放置した後、試料を取り出し、目視にて外観を観察した。

(2)耐NMP性:23℃のN-メチルピロリドン(NMP)に試料を浸漬して20分間放置した後、試料を取り出し、目視にて外観を観察した。

(3)耐液晶性:試料の表面にメルク社製ZIL-4792を1滴たらし、150℃のオープン中で1時間放置した後、試料を取り出し、目視にて外観を観察した。

(4)サイクルテスト:純水80℃ボイル30分と200℃30分乾燥を1サイクルとする、サイクル処理を3回行い、無機膜の外観変化を100倍の光学顕微鏡により観察した。

(5)バリア性:モコン社製透湿度測定器PERMATRAN-W3/31MGを用いて、40℃、90%水蒸気に対するバリア性を測定。

(6)耐フッ硝酸性:シート表面に50%フッ酸水溶液:70%硝酸水溶液が1:5となるように調製したフッ硝酸を両面に1滴滴下し、温度を25℃で20時間放置後、表面の状態を観察した。

(7)平均線膨張係数:セイコー電子社製TMA/SS120C型熱応力歪測定装置を用いて、窒素の存在下、1分間に5℃の割合で温度を室温から(熱変形温度-20℃)まで上昇させて20分間保持した後、1分間に5℃の割合で温度を室温まで冷却し5分間室温で保持させた。その後、再度、1分間に5℃の割合で温度を上昇させて、50℃~200℃の時の値を測定して求めた。

(8)貯蔵弾性率:10mm×60mmのテストピースを切り出し、TAインスツルメント社製動的粘弾性測定装置DMA983を用いて3℃/分で昇温し、200℃での貯蔵弾性率を求めた。

(9)反り、撓み等の変形:基板上に、窒化シリコン(Si₃N₄)をスパッタリングにより3000Åの厚さで形成させ、常温に戻した後、定盤に設置して反りを観察した。

(10)抵抗値:基板上に、アルミニウムをスパッタリングにより3000Åの厚さで形成させ、フォトリソグラフィ法により、幅10 μ m、長さ30mmの模擬配線パターンを形成させ、パターン両端5mmの部分に金2000Åをスパッタリングして5mm□の抵抗値測定用電極を形成させた。このときの両端間の抵抗値をR₀として測定した。つづいて、10mm□の開口部を有するメタルマスクを配線パターンの中央部に配設し、SiN(2000Å)/アモルファスSi(500Å)/SiN(2000Å)の各層を連続CVDにより形成させた。常温に戻したときの両端間の抵抗値を再度測定し、R₁とした。さらに、200℃のオープンに1時間入れた後、常温に戻したときの両端間の抵抗値をR₂とした。

(11)表面平滑性:表面構造解析顕微鏡New View 5032(Zygo Corporation製)により視野:1.44mm×1.08mmで観察を行い、隣り合った繊維布目の最高点と最低点との高さを測定する。

【0013】実施例における各評価を示す。

(1)耐DMSO:変化なし

(2)耐NMP性:変化なし

(3)耐液晶性:変化なし

(4)サイクルテスト:クラック等の異常なし

(5)バリア性:処理前後で0.05g/m²dayと変化は認められなかった。

(6)耐フッ硝酸性:両面ともクラック等の変化は認められなかった。

(7)平均線膨張係数:12ppmと良好であった。

(8)貯蔵弾性率:20GPaと非常に剛直な値を示した。

(9)反り、撓み等の変形:1mm以下と良好であった。

(10)抵抗値:R₁/R₀=1.01、R₂/R₀=1.01と変化は認められなかった。

(11)表面平滑性:最高点と最低点の高さは50nmと良好であった。

以上の結果から、本発明は反射型液晶表示素子用プラスチック基板として、好適な性能を示した。

【0014】

【発明の効果】本発明のベース基板構成物は、耐薬品性、耐熱性に加え、酸素、水蒸気バリア性、寸法安定性、剛性、表面平滑性の何れの項目に対しても優れた性能を誇ることから、反射型液晶表示素子用プラスチック基板に好適に用いることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 榎田 英雄
東京都品川区東品川 2 丁目 5 番 8 号 住友
ベークライト株式会社内
(72)発明者 田中 順二
東京都品川区東品川 2 丁目 5 番 8 号 住友
ベークライト株式会社内
(72)発明者 屋ヶ田 和彦
東京都品川区東品川 2 丁目 5 番 8 号 住友
ベークライト株式会社内

F ターム(参考) 2H090 JA07 JB03 JC07 JC08 JD11
JD12 JD14 JD18 LA01
4F100 AA12E AA17E AA20A AG00A
AK31A AK31B AK31C AK31K
AK33 AK53D AK53K AL05A
BA05 BA07 BA10D BA10E
CA02 CA23A DE01A DG12A
DH01A EH66 EJ82A GB41
JB01D JD04E JJ03 JK01
JK15B JK15C JL04 YY00A
YY00B YY00C YY00E

THIS PAGE BLANK (USPTO)